

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

ELECTROLYTE FOR SECONDARY BATTERY AND SECONDARY BATTERY

Patent Number: JP2002158039

Publication date: 2002-05-31

Inventor(s): YOKOYAMA SHOICHI;; WAKIHARA MASATAKA

Applicant(s): NOF CORP

Requested Patent: ☐ JP2002158039

Application
Number: JP20000354499 20001121

Priority Number(s):

IPC Classification: H01M10/40; C08G65/28; C08G65/328; C08G65/329; C08G65/333; C08K3/24;
C08L71/08

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrolyte for secondary battery that has a high ion conductivity and is a polymer electrolyte useful as a material for an electrochemical device such as a secondary battery having excellent safety, and a secondary battery that uses this electrolyte and has a superior cycle property.

SOLUTION: In the secondary battery electrolyte made of an ionizing compound and an organic polymer, the organic polymer contains a polymer of boric acid ester compound or a polymer of nitril group-contained compound.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

TOP

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-158039

(P2002-158039A)

(43) 公開日 平成14年5月31日 (2002.5.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B 4 J 0 0 2
C 0 8 G 65/28		C 0 8 G 65/28	4 J 0 0 5
65/328		65/328	5 H 0 2 9
65/329		65/329	
65/333		65/333	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-354499 (P2000-354499)

(22) 出願日 平成12年11月21日 (2000. 11. 21)

(71) 出願人 000004341

日本油脂株式会社

東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号

(72) 発明者 横山 晶一

神奈川県横浜市鶴見区矢向4-32-14-402

(72) 発明者 脇原 将孝

神奈川県横浜市青葉区桜台17-6

Fターム(参考) 4J002 CH021 CH051 DE166 CQ00

4J005 AA12 BD00 BD04 BD05

5H029 AJ05 AJ12 AK03 AL12 AM16

(54) 【発明の名称】 二次電池用電解質および二次電池

(57) 【要約】

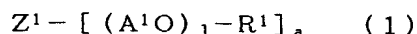
【課題】 高いイオン伝導度を示し、安全性に優れた二次電池等の電気化学デバイス用の材料として有用な高分子電解質である二次電池用電解質およびこの電解質を用いたサイクル特性に優れた二次電池を提供する。

【解決手段】 イオン性化合物および有機高分子化合物からなる二次電池用電解質において、有機高分子化合物がホウ酸エステル化合物の重合体またはニトリル基含有化合物の重合体を含有することを特徴とする二次電池用電解質およびその電解質を用いた二次電池。

【特許請求の範囲】

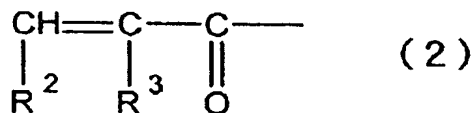
【請求項1】 イオン性化合物および有機高分子化合物からなる二次電池用電解質において、有機高分子化合物が、式(1)で示される化合物の重合体、または式

(1)で示される化合物をホウ酸または無水ホウ酸によりエステル化することによって得られるホウ酸エステル化合物の重合体を含むことを特徴とする二次電池用電解質。



(Z^1 は1~4個の水酸基を持つ化合物の残基または水酸基であり、 A^1O は炭素数2~4のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物であり、 $1=0\sim150$ 、 $a=1\sim4$ であり、かつ $1a=0\sim300$ であり、 R^1 は水素原子、シアノエチル基または式(2)で示される基である。)

【化1】



(R^2 および R^3 は水素原子またはメチル基である。)

【請求項2】 有機高分子化合物が、 R^1 が水素原子である式(1)で示される化合物をホウ酸または無水ホウ酸によりエステル化することによって得られるホウ酸エステル化合物の重合体を含むことを特徴とする請求項1記載の二次電池用電解質。

【請求項3】 有機高分子化合物が、 R^1 の少なくとも1つがシアノエチル基である式(1)で示されるニトリル基含有化合物の重合体を含むことを特徴とする請求項1記載の二次電池用電解質。

【請求項4】 有機高分子化合物が、さらに式(3)で示される化合物、または式(3)で示される化合物をホウ酸または無水ホウ酸によりエステル化することによって得られるホウ酸エステル化合物を含むことを特徴とする請求項1、2または3記載の二次電池用電解質。



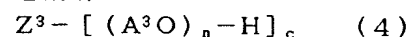
(Z^2 は1~6個の水酸基を持つ化合物の残基、 A^2O は炭素数2~4のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物であり、 R^2 はシアノエチル基、炭素数1~12の炭化水素基、水素原子から選ばれる基であり、 $m=0\sim600$ 、 $b=1\sim6$ であり、かつ $mb=0\sim600$ である。)

【請求項5】 有機高分子化合物が、 R^2 が水素原子である式(3)で示される化合物をホウ酸または無水ホウ酸によりエステル化することによって得られるホウ酸エステル化合物を含むことを特徴とする請求項4記載の二次電池用電解質。

【請求項6】 有機高分子化合物が、 R^2 の少なくとも1つがシアノエチル基である式(3)で示されるニトリル基含有化合物を含むことを特徴とする請求項4記

載の二次電池用電解質。

【請求項7】 有機高分子化合物が、さらに式(4)で示される有機高分子化合物を含むことを特徴とする請求項1ないし請求項6のいずれかに記載の二次電池用電解質。



(Z^3 は1~6個の水酸基を持つ化合物の残基、 A^3O は炭素数2~4のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物であり、 $n=100\sim150$ 、 000 、 $c=1\sim6$ であり、かつ $nc=100\sim150$ 、 000 である。)

【請求項8】 イオン性化合物がアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩であることを特徴とする請求項1ないし請求項7のいずれかに記載の二次電池用電解質。

【請求項9】 イオン性化合物がリチウム塩である請求項8記載の二次電池用電解質。

【請求項10】 請求項1ないし請求項9のいずれかに記載の二次電池用電解質を用いることを特徴とする二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子電解質である二次電池用電解質およびその二次電池用電解質を用いた二次電池に関し、詳しくは高いイオン伝導度を示す電池等の電気化学デバイス用の材料として有用な高分子電解質である二次電池用電解質およびこの電解質を用いた二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子製品の高性能化、小型化に対する要求が強く、そのエネルギー源である電池材料に対しても、小型化、軽量化でかつ高容量、高エネルギー密度が求められ、種々の研究開発が行われている。

【0003】近年そのような電子製品のエネルギー源としてリチウムイオン二次電池が用いられている。リチウムイオン二次電池は一般的に金属酸化物を正極、炭素材料等を負極に、そして極間にセパレータと電解液を挟んだ構造をしている。これは高エネルギー密度を有する二次電池であるが、電解液を使用するために、液漏れの問題から安全性に課題があり、さらに液漏れを防ぐために金属缶を外装として用いる必要があるため、軽量化が困難となっている。電解液を用いた場合の欠点を克服するために、高分子化合物を電解質に使用したいいわゆる高分子電解質が種々検討されている。高分子電解質は可溶性を有し、機械的衝撃にも追従し、さらに電極-電解質間でのイオン電子交換反応に際して生じる電極の体積変化にも追従し得る特徴を有している。

【0004】

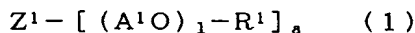
【発明が解決しようとする課題】このような高分子電解質としては、米国特許第4303748号明細書ではポリアルキレンオキシドにアルカリ金属塩またはアルカリ

土類金属塩を溶解した固体電解質が提案されているが、イオン伝導度が不十分で、さらに極材との接触抵抗が高いといった課題が残されている。このようにイオン伝導度が不十分であった場合には、充電および放電時の電流密度が十分に得られず、大電流を必要とする用途には適用できず、用途が限定されてしまう。これに対して、有機高分子化合物に非水系有機溶媒を含浸させた、いわゆるゲル電解質と呼ばれる系が、特公昭61-23945号公報、特公昭61-23947号公報、米国特許第4830939号明細書および米国特許第5429891号明細書において提案されている。このようなゲル電解質においては、電解液がマトリクスとなる高分子化合物に包含された形となって、イオン伝導性を担っている。しかしながら電解液の保持性が温度変化によって失われあるいは低下する問題がある。さらに、高いイオン伝導度を得るためには、より多くの電解液を高分子化合物に含浸させる必要があるが、そのような場合には前記の電解液保持性の低下やひいては液漏れ発生の可能性が懸念される。また、J. Polymer Science: Polymer Physics, 21巻939頁(1983年)ではポリアクリロニトリルを基材とした高分子電解質が提案されているが、上記のように非水系有機溶媒を含浸させた場合にはある程度の伝導度を得られるものの、非水系有機溶媒を用いなかった場合にはイオン伝導度が得られず、上記高分子電解質と同様に、充電および放電時の電流密度が十分に得られず、大電流を必要とする用途には適用できず、用途が限定されてしまう。本発明は、高いイオン伝導度を示し、安全性に優れた二次電池等の電気化学デバイス用の材料として有用な高分子電解質である二次電池用電解質およびこの電解質を用いたサイクル特性に優れた二次電池を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、

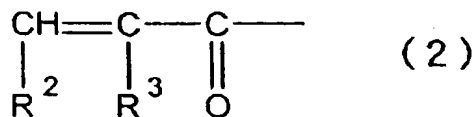
(a) イオン性化合物および有機高分子化合物からなる二次電池用電解質において、有機高分子化合物が、式(1)で示される化合物の重合物、または式(1)で示される化合物をホウ酸または無水ホウ酸によりエステル化することによって得られるホウ酸エステル化合物の重合物を含有することを特徴とする二次電池用電解質。



(Z¹は1~4個の水酸基を持つ化合物の残基または水酸基であり、A¹Oは炭素数2~4のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物であり、1=0~150、a=1~4であり、かつ1a=0~300であり、R¹は水素原子、シアノエチル基または式(2)で示される基である。)

【0006】

【化2】



【0007】(R²およびR³は水素原子またはメチル基である。)

(b) R¹が、式(1)で示される化合物をホウ酸または無水ホウ酸によりエステル化することによって得られるホウ酸エステル化合物の重合物の場合、少なくとも1つは水素原子であり、シアノエチル化合物の場合は少なくとも1つはシアノエチル基である(a)記載の二次電池用電解質。

(c) 有機高分子化合物が、R¹が水素原子である式(1)で示される化合物をホウ酸または無水ホウ酸によりエステル化することによって得られるホウ酸エステル化合物の重合物を含有することを特徴とする(a)記載の二次電池用電解質。

(d) 有機高分子化合物が、R¹の少なくとも1つがシアノエチル基である式(1)で示されるニトリル基含有化合物の重合物を含有することを特徴とする(a)記載の二次電池用電解質。

【0008】(e) 有機高分子化合物が、さらに式(3)で示される化合物、または式(3)で示される化合物をホウ酸または無水ホウ酸によりエステル化することによって得られるホウ酸エステル化合物を含有することを特徴とする(a)、(b)または(d)記載の二次電池用電解質。

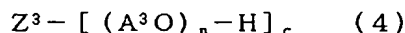


(Z²は1~6個の水酸基を持つ化合物の残基、A²Oは炭素数2~4のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物であり、R⁴はシアノエチル基、炭素数1~12の炭化水素基、水素原子から選ばれる基であり、m=0~600、b=1~6であり、かつmb=0~600である。)

(f) 有機高分子化合物が、R⁴が水素原子である式(3)で示される化合物をホウ酸または無水ホウ酸によりエステル化することによって得られるホウ酸エステル化合物を含有することを特徴とする(e)記載の二次電池用電解質。

(g) 有機高分子化合物が、R⁴の少なくとも1つがシアノエチル基である式(3)で示されるニトリル基含有化合物を含有することを特徴とする(e)記載の二次電池用電解質。

【0009】(h) 有機高分子化合物が、さらに式(4)で示される有機高分子化合物を含有することを特徴とする(a)ないし(g)のいずれかに記載の二次電池用電解質。



(Z³は1~6個の水酸基を持つ化合物の残基、A³Oは炭素数2~4のオキシアルキレン基の1種または2種以

上の混合物であり、 $n=100\sim150,000$ 、 $c=1\sim6$ であり、かつ $nc=100\sim150,000$ である。))

【0010】(i)イオン性化合物がアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩であることを特徴とする(a)ないし(h)のいずれかに記載の二次電池用電解質。

(j)イオン性化合物がリチウム塩である(i)記載の二次電池用電解質。

(k)(a)ないし(j)のいずれかに記載の二次電池用電解質を用いることを特徴とする二次電池である。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明で用いる式(1)で示される化合物において、 Z^1 は1~4個の水酸基を持つ化合物の残基または水酸基である。1~4個の水酸基を持つ化合物としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、アリルアルコール、 n -ブチルアルコール、2-ブチルアルコール、 t -ブチルアルコール、 n -ヘキシルアルコール、 n -オクチルアルコール、イソオクチルアルコール、デシルアルコール、ドデシルアルコール、トリデシルアルコール、テトラデシルアルコール、ヘキサデシルアルコール、オクタデシルアルコール、オクタデセニルアルコール、イコシルアルコール、テトライコシルアルコール等のモノオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール等のジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン等のトリオール、ペンタエリスリトール、ジグリセリン等のテトラオール、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等の重合性基含有化合物などが挙げられる。 Z^1 としては好ましくは水酸基、もしくはメチルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、アクリル酸、メタクリル酸の残基であり、より好ましくは水酸基、もしくはメチルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、アクリル酸、メタクリル酸の残基である。

【0012】本発明で用いる式(3)および式(4)で示される化合物において、 Z^2 および Z^3 は1~6個の水酸基を持つ化合物の残基である。1~6個の水酸基を持つ化合物としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、アリルアルコール、 n -ブチルアルコール、2-ブチルアルコール、 t -ブチルアルコール、 n -ヘキシルアルコール、 n -オクチルアルコール、イソオクチルアルコール、デシルアルコール、ドデシルアルコール、トリデシルアルコール、テトラデシルアルコール、ヘキサデシルアルコール、オクタデシルアルコール、オクタデセニルアルコール、イコシルアルコール、テトライコシルアルコール等のモノオール、エチレングリコール、プロピレ

ングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール等のジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン等のトリオール、ペンタエリスリトール、ジグリセリン等のテトラオールなどが挙げられ、好ましくは炭素数1~24の化合物であり、より好ましくは炭素数1~5の1~4個の水酸基を有する化合物である。

【0013】式(1)、式(3)および式(4)において A^1O 、 A^2O および A^3O で示される炭素数2~4のオキシアルキレン基は、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシテトラメチレン基などが挙げられ、好ましくはオキシエチレン基またはオキシプロピレン基である。またこれらの1種または2種以上の混合物でもよく、2種以上の時の重合形式はブロック状、ランダム状のいずれでもよい。

【0014】式(1)において、 R^1 は水素原子、シアノエチル基または式(2)で示される基である。但し、 R^1 が2個以上ある場合、それぞれ同じ基であっても異なってもよい。式(1)で示される化合物をホウ酸または無水ホウ酸によりエステル化することによって得られるホウ酸エステル化合物(以下、式(1)由来のホウ酸エステル化合物とする。)とする場合、 R^1 の少なくとも1つは水素原子であり、好ましくは全てが水素原子である。ニトリル基含有化合物とする場合、 R^1 の少なくとも1つはシアノエチル基である。 R^1 の半数以上はシアノエチル基であることが好ましく、 R^1 の全てがシアノエチル基であることがより好ましい。式(2)で示される基において R^2 および R^3 は水素原子またはメチル基である。 R^2 および R^3 が水素原子であるアクリロイル基または R^2 が水素原子、 R^3 がメチル基であるメタクリロイル基が好ましい。式(1)で示される化合物の重合物とは、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等の重合性基含有化合物の残基である重合性基により重合される重合物である。式(1)は少なくとも1つの重合性基を持つ。具体的には Z^1 がアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などの重合性基含有化合物の残基でない場合、 R^1 の少なくとも1つは式(2)で示される重合性基を持つ。

【0015】式(3)において、 R^4 はシアノエチル基、炭素数1~12の炭化水素基または水素原子から選ばれる基である。式(3)で示される化合物をホウ酸または無水ホウ酸によりエステル化することによって得られるホウ酸エステル化合物(以下、式(3)由来のホウ酸エステル化合物とする。)とする場合、 R^4 の少なくとも1つは水素原子であり、好ましくは全てが水素原子である。ニトリル基含有化合物とする場合、 R^4 の少なくとも1つはシアノエチル基である。 R^4 の半数以上はシアノエチル基であることが好ましく、 R^4 の全てがシアノエチル基であることがより好ましい。

【0016】 I は炭素数2~4のオキシアルキレン基の

平均付加モル数であり、0～150であり、イオン伝導度を得る目的から好ましくは5～100である。150を超えると重合性基の導入量が少なく、マトリクスとしての機械的強度が得難くなる。aは1～4であり、好ましくは1～3である。laは0～300であり、好ましくは0～150、より好ましくは5～100である。300を超えると重合性基の導入量が少なく、マトリクスとしての機械的強度が得難くなる。

【0017】mは炭素数2～4のオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、0～600、好ましくは0～100、より好ましくは1～100である。600を超えるとホウ酸エステル結合の導入量が少なくなり、高いイオン伝導度が得難くなる。bは1～6であり、好ましくは1～4である。mbは0～600であり、好ましくは0～100、より好ましくは1～100である。600を超えるとホウ酸エステル結合またはニトリル基の導入量が少なくなり、高いイオン伝導度が得られにくくなる。nは炭素数2～4のオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、100～150、000であり、好ましくは200～120、000である。100より小さいと、イオン性化合物を配合した際に流動性が発現してマトリクスとしての効果が得がたく、150、000を超えるとホウ酸エステル化合物や電解質フィルムを作成する際に用いる溶剤への溶解性が不十分であり好ましくない。cは1～6であり、好ましくは1～4である。ncは100～150、000であり、好ましくは200～120、000である。100より小さいと、イオン性化合物を配合した際に流動性が発現してマトリクスとしての効果が得られにくく、150、000を超えるとホウ酸エステル化合物や電解質フィルムを作成する際に用いる溶剤への溶解性が不十分であり好ましくない。

【0018】本発明に用いられる式(1)、式(3)および式(4)で示される化合物は、従来から知られている開環重合により得ることができる。例えば、水酸基を持つ化合物に、従来から知られている水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、ソジウムメチレート等のアルカリ金属塩、三フッ化ホウ素エーテレート、四塩化錫、三塩化アルミニウム等のルイス酸等の開環重合触媒を用いて、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフランなどの炭素数2～4のアルキレンオキシドを所定のモル比で重合させることで合成することができる。また上記開環重合の後に、アルキルエーテル化反応を行っても良い。例えば上記反応生成物に、従来から知られている水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属塩を触媒として、塩化メチル、塩化ブチル、塩化オクチル、臭化メチル、臭化ブチル、塩化アリル等のハロゲン化炭化水素を所定のモル比で反応させることで合成することができる。

【0019】本発明に用いられるホウ酸エステル化合物

は、式(1)または式(3)で示される化合物にオルトホウ酸、メタホウ酸、ピロホウ酸などのホウ酸または無水ホウ酸を加え、50～200℃にて不活性ガス通気下で真空による脱水反応することを得られる。例えば反応温度60～120℃、1.33～6.67kPa(10～50mmHg)の真空下において、窒素ガスを適量通気しつつ、攪拌しながら2～12時間脱水反応することでホウ酸エステル化合物が生成する。

【0020】式(1)または式(3)で示される化合物の水酸基1モルに対して、ホウ素原子1/3モルの比率において、ポリアルキレンオキシドホウ酸トリエステルが生成する。ホウ酸エステル化の割合は、水酸基とホウ素原子のモル比率によって任意に調整可能であるが、式(1)または式(3)で示される化合物の水酸基とホウ素原子のモル比率は、好ましくは6/1～3/1の範囲である。また、式(1)または式(3)で示される化合物が2つ以上の水酸基を含む場合には、ホウ酸エステル化の進行に伴って網目状ポリマーの形成が起こり得るため、反応系の流動性を保持するためにエステル化反応に関与しない溶剤を適宜用いることができる。

【0021】本発明に用いられるニトリル基含有化合物は、式(1)で示されるニトリル基含有化合物の基質となる水酸基含有化合物に、30～80℃にて不活性ガス通気下でアクリロニトリルを滴下反応することを得られる。例えば反応温度35～60℃において、触媒量の水酸化アルカリの存在下、窒素ガスを適量通気しつつ、攪拌しながらアクリロニトリルを徐々に滴下し、2～12時間保持することでシアノエチル化反応が起こり、ニトリル基含有化合物が生成する。なお、前記アルキルエーテル化反応と、シアノエチル化反応の順序はどちらを先に行っても良い。

【0022】本発明に用いられる式(1)で示される化合物は、アルキレンオキシド誘導体への重合性基を有する有機酸によるエステル化、もしくは重合性基を有する有機酸へのアルキレンオキシドの開環重合で得ることができる。例えば、アルキレンオキシド誘導体に、従来から知られているエステル化触媒を用いて、重合性基を有する有機酸を所定のモル比で反応させることで得ることができ、あるいは重合性基を有する有機酸に、従来から知られている開環重合触媒を用いて、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフランなどのアルキレンオキシドを所定のモル比で重合させることで得られる。本発明に用いられる式

(1)由来のホウ酸エステル化合物またはシアノエチル基含有化合物は、これに含まれる重合性基を重合させた形で使用する。重合は、加熱、紫外線、可視光、電子線などのエネルギーによってなされるが、適宜、既に知られている重合開始剤を使用しても良い。重合後の数平均分子量は50,000～10,000,000であるのが好ましく、50,000を下回ると二次電池用電解質

としての特徴である可撓性の発現が得難く、10,000,000を上回るとイオン伝導の障害となることもあり得る。

【0023】式(1)由来のホウ酸エステル化合物またはニトリル基含有化合物の重合物は、1種または2種以上を混合して使用することができる。混合して使用すると、機械的特性の向上やイオン伝導度の向上の点で好ましい。

【0024】本発明に用いられる式(1)由来のホウ酸エステル化合物またはニトリル基含有化合物の重合物は、良好な機械的特性の付与の目的から、5~100重量部の比率において用いるのが好ましく、10~90重量部の比率において用いるのがより好ましい。式(1)由来のホウ酸エステル化合物またはニトリル基含有化合物の重合物を使用した電解質では、ホウ酸エステルまたはニトリル基がポリマーマトリクスと同一分子中に固定されているために、高いイオン伝導度と両立して、フィルム安定性が優れる。また、重合性基とホウ酸エステルまたはニトリル基が同一分子中にあるため、イオン性化合物以外の第三成分を添加することなく使用することもでき、電解質フィルムを得る際の工程の単純化が可能であり、非常に有用である。さらに、基質となる式(1)で示される化合物を使用することで、重合性基の導入量、ホウ酸エステル基の導入量、ニトリル基の導入量を任意に制御することができ、材料設計の点からも非常に有用である。

【0025】本発明に用いられる式(1)由来のホウ酸エステル化合物またはニトリル基含有化合物の重合物は、良好な機械的特性および可撓性の付与の目的から、式(3)由来のホウ酸エステル化合物またはニトリル基含有化合物のそれぞれ単独または混合物との混合系で用いることが好ましい。式(1)由来の示されるホウ酸エステル化合物またはニトリル基含有化合物の重合物と式(3)由来のホウ酸エステル化合物またはニトリル基含有化合物は重量比で10/90~95/5の比率において用いるのが好ましく、20/80~90/10の比率において用いるのがより好ましい。

【0026】本発明に用いられる式(1)由来のホウ酸エステル化合物またはニトリル基含有化合物の重合物は、良好な機械的特性の付与の目的から、式(4)で示される有機高分子化合物との混合系で用いることが好ましい。式(1)由来のホウ酸エステル化合物またはニトリル基含有化合物の重合物と式(4)で示される有機高分子化合物は重量比で10/90~95/5の比率において用いるのが好ましく、20/80~90/10の比率において用いるのがより好ましい。本発明に用いられる式(1)由来のホウ酸エステル化合物またはニトリル基含有化合物の重合物は、良好な機械的特性および可撓性の付与の目的から、式(3)由来のホウ酸エステル化合物またはニトリル基含有化合物および、式(4)で示

される有機高分子化合物との混合系で用いることが好ましい。式(1)由来のホウ酸エステル化合物またはニトリル基含有化合物の重合物と式(3)由来のホウ酸エステル化合物またはニトリル基含有化合物および式(4)で示される有機高分子化合物は重量比で10/90~95/5の比率において用いることが好ましく、20/80~80/20の比率で用いることがより好ましい。

【0027】本発明に用いられるイオン性化合物は、本発明に用いられる有機高分子化合物に対して任意の比率で混合することができる。本発明に用いられるイオン性化合物に含まれるアルカリ金属1モルに対して、本発明に用いられる有機高分子化合物に含まれるオキシアルキレン単位の総数2~30モルの比率となるように混合するのが好ましく、アルカリ金属1モルに対してオキシアルキレン単位の総数2~20モルの比率となるように混合するのが、有機高分子化合物のガラス転移温度低下によるイオン伝導度への寄与の点からより好ましく、アルカリ金属1モルに対してオキシアルキレン単位の総数2~15モルの比率となるように混合するのが、有機高分子化合物のガラス転移温度低下によるイオン伝導度への寄与の点からさらに好ましい。イオン性化合物としては、例えば LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 LiI 、 LiSCN 、 NaBr 、 NaI 、 NaSCN 、 KI 、 KSCN などのアルカリ金属塩が挙げられ、好ましくは LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 LiI 、 LiSCN などのリチウム塩である。

【0028】さらに本発明の高分子電解質には、イオン伝導性または強誘電性の塩、ガラスの粉末などを添加することができる。このような塩またはガラスの粉末としては、例えば SnO_2 、 BaTiO_3 、 Al_2O_3 、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ 、 LaTiO_3 などが挙げられる。

【0029】本発明の高分子電解質は、種々の方法で調製可能である。その調製方法は特に限定されないが、例えば、本発明に用いられる式(1)で示されるホウ酸エステル化合物またはニトリル基含有化合物は、多くの低沸点有機溶剤に溶解するため、これとイオン性化合物を低沸点溶剤に溶解して溶液を調製し、これを加熱によりキャストイングして低沸点溶剤を除去しつつ重合性有機化合物を熱重合させることで、力学的強度を有する高分子電解質薄膜を得ることができる。なお必要に応じて、紫外線、可視光、電子線等の電磁波を照射することで重合性有機化合物の重合による薄膜を得ることもできる。また、例えば、式(1)で示されるホウ酸エステル化合物またはニトリル基含有化合物の重合物と、イオン性化合物および式(4)で示される有機高分子化合物を低沸点溶剤に溶解して溶液に調整し、これを加熱によりキャ

スティングして低沸点溶剤を除去することで、もしくはそれぞれの重合体とイオン性化合物を良く混練し成形することで、高分子電解質薄膜を得ることができる。有機高分子化合物は本発明の効果を妨げなければ、他の有機高分子化合物を混合して使用しても問題ない。他の有機高分子化合物としては、例えばポリアクリロニトリル、アクリロニトリル-メタクリル酸共重合体、アクリロニトリル-メタクリル酸メチル共重合体、メタクリル酸-スチレン共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-スチレン-メタクリル酸共重合体、アクリロニトリル-スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート共重合体等が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0030】例えば、ホウ酸エステル化合物、ニトリル基含有化合物、それらの重合体、重合性有機化合物等の有機高分子化合物、イオン性化合物を低沸点溶剤に溶解して溶液を調製し、さらに可塑剤となり得る有機溶剤を添加して溶液を調製し、これを加熱によりキャストリングすることによって低沸点溶剤の除去および重合性有機化合物の熱重合によって、高分子ゲル電解質薄膜を得ることができる。さらに本発明の式（1）で示される重合性有機化合物と、さらにまたは式（3）で示されるホウ酸エステル化合物またはニトリル基含有化合物を低沸点溶剤に溶解して溶液を調製し、これを加熱によりキャストリングして低沸点溶剤を除去しつつ重合性有機化合物を熱重合させることで得た高分子固体薄膜に、イオン性化合物を溶解した有機溶剤を含浸させることで高分子ゲル電解質薄膜を得ることもできる。なお必要に応じて、紫外線、可視光、電子線等の電磁波を照射することで重合性有機化合物の重合による薄膜を得ることもできる。

【0031】本発明の高分子電解質と、従来から知られている正極材料、負極材料を組み合わせることで、イオン伝導度、充放電サイクル特性、安全性に優れた二次電池を得ることが可能である。

【0032】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明する。なお、以下文中においてLiTFSIはリチウムビス（トリフルオロメタンスルホネート）イミドを示す。また、比較例3を除く各実施例および各比較例において、ホウ酸エステル化合物、ニトリル基含有化合物、式（1）、式（3）または式（4）で示される化合物に含まれるオキシエチレン単位8モルに対して、イオン性化合物に含まれるアルカリ金属が1モルの比率となるように調整した。

【0033】製造例1-1

出発物質として分子量550のメトキシポリエチレングリコール550g（1.0モル）に無水ホウ酸11.6g（0.167モル）を加え、窒素ガス雰囲気下110℃まで昇温した。110℃となったのちに系内を徐々に

減圧し、圧力2.67kPa（20mmHg）以下の状態を3時間保持し、反応の進行に伴って発生する水を除去した。その後濾過することでホウ酸エステル化合物（1-1）が得られた。

【0034】製造例2-1

出発物質として分子量750のグリセロール トリス（ポリエチレングリコール）750g（1.0モル）に水酸化カリウム0.23gを加え、窒素ガス雰囲気下50℃まで昇温した後にアクリロニトリル167.0g（3.15モル）を2時間かけて滴下した。滴下が終わった後も50℃にて2時間保持して反応を継続した。その後110℃まで昇温したのちに系内を徐々に減圧し、圧力2.67kPa（20mmHg）以下の状態を1時間保持し、未反応のアクリロニトリルを除去した。その後濾過することでニトリル基含有化合物（2-1）が得られた。反応前後における水酸基価の変化から算出した化合物（2-1）のシアノエチル基導入率は93%であった。

【0035】製造例3-1

出発物質として日本油脂（株）製ブレンマーAE-400（ポリエチレングリコール（400）モノアクリレート）944g（2.0モル）および分子量550のメトキシポリエチレングリコール550g（1.0モル）に無水ホウ酸34.8g（0.5モル）を加え、窒素ガス雰囲気下70℃まで昇温した。70℃となったのちに系内を徐々に減圧し、圧力2.67kPa（20mmHg）以下の状態を15時間保持し、反応の進行に伴って発生する水を除去した。その後濾過することでホウ酸エステル化合物（3-1）が得られた。

【0036】製造例3-2

出発物質として日本油脂（株）製ブレンマーPE-350（ポリエチレングリコール（350）モノメタクリレート）1308g（3.0モル）に無水ホウ酸34.8g（0.5モル）を加え、窒素ガス雰囲気下70℃まで昇温した。70℃となったのちに系内を徐々に減圧し、圧力2.67kPa（20mmHg）以下の状態を15時間保持し、反応の進行に伴って発生する水を除去した。その後濾過することでホウ酸エステル化合物（3-2）が得られた。

【0037】製造例4-1

出発物質として日本油脂（株）製ブレンマーAE-400（ポリエチレングリコール（400）モノアクリレート）472g（1.0モル）に水酸化カリウム0.09gを加え、窒素ガス雰囲気下50℃まで昇温した後にアクリロニトリル55.7g（1.05モル）を2時間かけて滴下した。滴下が終わった後も50℃にて2時間保持して反応を継続した。その後70℃まで昇温したのちに系内を徐々に減圧し、圧力2.67kPa（20mmHg）以下の状態を3時間保持し、未反応のアクリロニトリルを除去した。その後濾過することでニトリル基含

有化合物(4-1)が得られた。反応前後における水酸基価の変化から算出した化合物(4-1)のシアノエチル基導入率は91%であった。

【0038】製造例4-2

出発物質として日本油脂(株)製ブレンマーPE-350(ポリエチレングリコール(350)モノメタクリレート)436g(1.0モル)に水酸化カリウム0.09gを加え、窒素ガス雰囲気下50℃まで昇温した後にアクリロニトリル55.7g(1.05モル)を2時間かけて滴下した。滴下が終わった後も50℃にて2時間保持して反応を継続した。その後70℃まで昇温したのちに系内を徐々に減圧し、圧力2.67kPa(20mmHg)以下の状態を3時間保持し、未反応のアクリロニトリルを除去した。その後濾過することでニトリル基含有化合物(4-2)が得られた。反応前後における水酸基価の変化から算出した化合物(4-2)のシアノエチル基導入率は91%であった。

【0039】実施例1

製造例3-1で得られたホウ酸エステル化合物(3-1)4.00gに、支持塩としてLiTFSIを2.67g添加し、均一に溶解させた後、テフロン(登録商標)ボート中に流し込み、アルゴン雰囲気下、ホットプレート熱重合させ、真空により乾燥することで厚さ0.50mmのイオン伝導性高分子組成物(高分子電解質)を得た。

【0040】実施例2

製造例3-2で得られたホウ酸エステル化合物(3-2)4.00gに、支持塩としてLiTFSIを2.58g添加し、均一に溶解させた後、テフロンボート中に流し込み、アルゴン雰囲気下、ホットプレート熱重合させ、真空により乾燥することで厚さ0.50mmのイオン伝導性高分子組成物(高分子電解質)を得た。

【0041】実施例3

製造例4-1で得られたニトリル基含有化合物(4-1)4.00gに、支持塩としてLiTFSIを2.46g添加し、均一に溶解させた後、テフロンボート中に流し込み、アルゴン雰囲気下、ホットプレート熱重合させ、真空により乾燥することで厚さ0.50mmのイオン伝導性高分子組成物(高分子電解質)を得た。

【0042】実施例4

製造例4-2で得られたニトリル基含有化合物(4-2)4.00gに、支持塩としてLiTFSIを2.31g添加し、均一に溶解させた後、テフロンボート中に流し込み、アルゴン雰囲気下、ホットプレート熱重合させ、真空により乾燥することで厚さ0.50mmのイオン伝導性高分子組成物(高分子電解質)を得た。

【0043】実施例5

製造例1-1で得られたホウ酸エステル化合物(1-1)2.00gに対して、製造例3-2で得られたホウ酸エステル化合物(3-2)2.00gを混合し、支持

塩としてLiTFSIを2.81g添加し、均一に溶解させた後、テフロンボート中に流し込み、アルゴン雰囲気下、ホットプレート熱重合させ、真空により乾燥することで厚さ0.50mmのイオン伝導性高分子組成物(高分子電解質)を得た。

【0044】実施例6

製造例1-1で得られたホウ酸エステル化合物(1-1)2.00gに対して、製造例4-2で得られたニトリル基含有化合物(4-2)2.00gを混合し、支持塩としてLiTFSIを2.67g添加し、均一に溶解させた後、テフロンボート中に流し込み、アルゴン雰囲気下、ホットプレート熱重合させ、真空により乾燥することで厚さ0.50mmのイオン伝導性高分子組成物(高分子電解質)を得た。

【0045】実施例7

製造例2-1で得られたニトリル基含有化合物(2-1)2.00gに対して、製造例3-2で得られたホウ酸エステル化合物(3-2)2.00gを混合し、支持塩としてLiTFSIを2.47g添加し、均一に溶解させた後、テフロンボート中に流し込み、アルゴン雰囲気下、ホットプレート熱重合させ、真空により乾燥することで厚さ0.50mmのイオン伝導性高分子組成物(高分子電解質)を得た。

【0046】実施例8

製造例2-1で得られたニトリル基含有化合物(2-1)2.00gに対して、製造例4-2で得られたニトリル基含有化合物(4-2)2.00gを混合し、支持塩としてLiTFSIを2.34g添加し、均一に溶解させた後、テフロンボート中に流し込み、アルゴン雰囲気下、ホットプレート熱重合させ、真空により乾燥することで厚さ0.50mmのイオン伝導性高分子組成物(高分子電解質)を得た。

【0047】実施例9

製造例3-2で得られたホウ酸エステル化合物(3-2)3.20gに対して、日本油脂(株)製ブレンマーPDE-600(ポリエチレングリコール(550)ジメタクリレート)0.80gを混合し、支持塩としてLiTFSIを2.56g添加し、均一に溶解させた後、テフロンボート中に流し込み、アルゴン雰囲気下、ホットプレート熱重合させ、真空により乾燥することで厚さ0.50mmのイオン伝導性高分子組成物(高分子電解質)を得た。

【0048】実施例10

製造例4-2で得られたニトリル基含有化合物(4-2)3.20gに対して、日本油脂(株)製ブレンマーPDE-600(ポリエチレングリコール(550)ジメタクリレート)0.80gを混合し、支持塩としてLiTFSIを2.35g添加し、均一に溶解させた後、テフロンボート中に流し込み、アルゴン雰囲気下、ホットプレート熱重合させ、真空により乾燥することで厚さ

0.50mmのイオン伝導性高分子組成物(高分子電解質)を得た。

【0049】実施例11

製造例3-2で得られたホウ酸エステル化合物(3-2)2.00gに対して、和光純薬工業(株)製ポリエチレンオキシド(480,000)2.00gを混合し、支持塩としてLiTFSIを2.92g添加し、アセトニトリル10.0gに加えて溶液として均一に溶解させた後、テフロンボート中に流し込み、アルゴン雰囲気下、ホットプレート熱重合させ、真空により乾燥することで厚さ0.50mmのイオン伝導性高分子組成物(高分子電解質)を得た。

【0050】実施例12

製造例4-2で得られたニトリル基含有化合物(4-2)2.00gに対して、和光純薬工業(株)製ポリエチレンオキシド(480,000)2.00gを混合し、支持塩としてLiTFSIを2.79g添加し、アセトニトリル10.0gに加えて溶液として均一に溶解させた後、テフロンボート中に流し込み、アルゴン雰囲気下、ホットプレート熱重合させ、真空により乾燥することで厚さ0.50mmのイオン伝導性高分子組成物(高分子電解質)を得た。

【0051】実施例13

製造例1-1で得られたホウ酸エステル化合物(1-1)1.60gに対して、製造例3-2で得られたホウ酸エステル化合物(3-2)1.60g、日本油脂(株)製ブレンマーPME-4000(メトキシポリエチレングリコール(4000)メタクリレート)0.80gを混合し、支持塩としてLiTFSIを2.88g添加し、均一に溶解させた後、テフロンボート中に流し込み、アルゴン雰囲気下、ホットプレート熱重合させ、真空により乾燥することで厚さ0.50mmのイオン伝導性高分子組成物(高分子電解質)を得た。

【0052】実施例14

製造例1-1で得られたホウ酸エステル化合物(1-1)1.20gに対して、製造例3-2で得られたホウ酸エステル化合物(3-2)1.20g、日本油脂(株)製ブレンマーPDE-600(ポリエチレングリコール(550)ジメタクリレート)0.80g、和光純薬工業(株)製ポリエチレンオキシド(480,000)0.80gを混合し、アセトニトリル12.0gに加えて溶液として、支持塩としてLiTFSIを2.83g添加し、均一に溶解させた後、テフロンボート中に流し込み、アルゴン雰囲気下、ホットプレート熱重合させ、真空により乾燥することで厚さ0.50mmのイオン伝導性高分子組成物(高分子電解質)を得た。

【0053】実施例15

製造例3-2で得られたホウ酸エステル化合物(3-2)2.40gに対して、日本油脂(株)製ブレンマーPDE-600(ポリエチレングリコール(550)ジ

メタクリレート)0.80g、和光純薬工業(株)製ポリエチレンオキシド(500,000)0.80gを混合し、アセトニトリル12.0gに加えて溶液として、支持塩としてLiTFSIを2.69g添加し、均一に溶解させた後、テフロンボート中に流し込み、アルゴン雰囲気下、ホットプレート熱重合させ、真空により乾燥することで厚さ0.50mmのイオン伝導性高分子組成物(高分子電解質)を得た。

【0054】比較例1

日本油脂(株)製ブレンマーPE-350(ポリエチレングリコール(350)モノメタクリレート)4.00gに、支持塩としてLiTFSIを2.60g添加し、均一に溶解させた後、テフロンボート中に流し込み、アルゴン雰囲気下、ホットプレート熱重合させ、真空により乾燥することで厚さ0.50mmのイオン伝導性高分子組成物(高分子電解質)を得た。

【0055】比較例2

日本油脂(株)ポリエチレングリコール#4000(分子量4000)4.00gに、支持塩としてLiTFSIを3.26g添加し、均一に溶解させた後、テフロンボート中に流し込み、アルゴン雰囲気下、ホットプレートにより加熱し、真空により溶剤を揮発させることで厚さ0.50mmのイオン伝導性高分子組成物(高分子電解質)を得た。

【0056】比較例3

ポリ(アクリロニトリル/メタクリル酸=93/7重量部)(分子量200,000、ランダム共重合体)4.00gをジメチルホルムアミド10.0gに溶解させ、支持塩として過塩素酸リチウムを3.73g添加し、均一に溶解させた後、テフロンボート中に流し込み、アルゴン雰囲気下、ホットプレートにて加熱し、真空により溶剤を揮発させることで厚さ0.50mmのイオン伝導性高分子組成物(高分子電解質)を得た。

【0057】比較例4

日本油脂(株)製ブレンマーPME-400(メトキシポリエチレングリコール(400)メタクリレート)4.00gに、支持塩として過塩素酸リチウムを0.98g添加し、均一に溶解させた後、テフロンボート中に流し込み、アルゴン雰囲気下、ホットプレート熱重合させ、真空により乾燥することで厚さ0.50mmのイオン伝導性高分子組成物(高分子電解質)を得た。

【0058】比較例5

日本油脂(株)製ブレンマーPDE-400(ポリエチレングリコール(350)ジメタクリレート)4.00gに、支持塩として過塩素酸リチウムを0.81g添加し、均一に溶解させた後、テフロンボート中に流し込み、アルゴン雰囲気下、ホットプレート熱重合させ、真空により乾燥することで厚さ0.50mmのイオン伝導性高分子組成物(高分子電解質)を得た。

【0059】比較例6

LIPASTE EDEC (エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート (1/1) 混合溶液、指示塩: 過塩素酸リチウム、指示塩濃度: 1 モル/リットル) を電解液とした。

【0060】比較例7

日本油脂 (株) 製ブレンマーPDE-400 (ポリエチレングリコール (350) ジメタクリレート) 1.00 g に、支持塩として過塩素酸リチウムを 0.20 g 添加し、LIPASTE EDEC (エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート (1/1) 混合溶液、指示塩: 過塩素酸リチウム、指示塩濃度: 1 モル/リットル) 4 ミリリットルを加えて均一に溶解させ、ベンゾインメチルエーテル 0.03 g 添加した後、テフロンボート中に流し込み、アルゴン雰囲気下、高圧水銀灯により光重合させることで厚さ 0.50 mm のイオン伝導性高分子組成物 (高分子電解質) を得た。

【0061】実施例および比較例で得られた高分子電解質のフィルム成形性、フィルム安定性およびイオン伝導度の評価を下記の方法で行った。

(1) フィルム成形性

○: 何ら問題無くフィルムが得られる

×: 硬化不良、もしくはフィルム形成不可能

(2) フィルム安定性

厚さ 0.5 mm の高分子電解質フィルムを 900 mm² (30 mm × 30 mm 正方形) に打ち抜き、透明ガラス板の間に挟み込み、アルゴン雰囲気下、500 g のおもりにより荷重を加え、25℃および100℃において30日間静置した。30日後の電解質フィルムの状態を評価した。

◎: 試験開始時と比較してほとんど変化していない。

○: フィルム形状を保っている。

△: フィルム形状が変形している、もしくはわずかに成分の染み出しが見られる。

×: フィルムが破壊されている、もしくは明らかに成分の染み出しが見られる。

(3) イオン伝導度

高分子電解質をステンレス電極に挟み込み、アルゴン雰囲気下、温度を変化させ、各温度における交流複素インピーダンス測定を行い、得られた複素平面上のプロット (Cole-Cole プロット) のバルク抵抗成分の半

円の直径からイオン伝導度として求めた。

【0062】電解質を用いた二次電池の充放電試験の評価を次の方法で行った。

実施例16

正極活物質としてマンガン酸リチウム粉末 75 重量部と、バインダーポリマーとしてポリフッ化ビニリデン粉末 5 重量部、導電材として炭素粉末 20 重量部を良く混練し、銅箔上にホットプレス法にて厚さ 0.10 mm、直径 10 mm の正極材料を得た。アルカリ金属イオン吸蔵材として厚さ約 0.08 mm、直径 10 mm の金属リチウム箔を負極材料とした。実施例1の高分子電解質を直径 10 mm に打ち抜き、前述の正極材料および負極材料にて挟み込み、さらにステンレス電極にて挟み込んで二次電池系を得た。得られた二次電池について、50℃にて電流密度 200 mA/m² にて 4.35 V まで充電した後、電流密度 220 mA/m² にて 3.50 V まで放電する充放電を 30 サイクル繰り返し、各電池の 1 サイクル目、15 サイクル目、30 サイクル目、50 サイクル目の正極 1 kg 当たりの放電容量を求めた。

実施例17

実施例4の高分子電解質を、直径 10 mm に打ち抜き、前述の正極材料および負極材料にて挟み込み、さらにステンレス電極にて挟み込んで二次電池系を得た。実施例16と同様にして評価を行った。

比較例8

比較例6の電解液を、厚さ 0.50 mm の多孔質ポリテトラフルオロエチレン製セパレータを挟み込んだ密閉型セル内に充填し、前述の正極材料および負極材料にて挟み込み、さらにステンレス電極にて挟み込んで二次電池系を得た。実施例16と同様にして評価を行った。

【0063】製造例で得られたホウ酸エステル化合物およびニトリル基含有化合物の組成を表1、実施例および比較例の電解質組成およびイオン性化合物の種類を表2、フィルム成形性、25℃、50℃および80℃におけるイオン伝導度の評価結果を表3、25℃および100℃におけるフィルム安定性の評価結果を表4、充放電試験の評価結果を表5に示す。

【0064】

【表1】

表 1

			式(1)または式(2)で示される化合物	(モル)	無水ホウ酸 (モル)	ホウ素原子に 対する水酸基 のモル比	アクリロニ トリル(モ ル)	アクリロニトリ ルに対する水酸 基のモル比
製造例	1-1	式 (2)	$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{11}\text{H}$	1.0	0.167	3.0	—	—
	2-1		$\begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5\text{OH} \\ \\ \text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5\text{OH} \end{array}$	1.0	—	—	3.15	0.95
	3-1	式 (1)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{8.1}\text{OH} \\ / \\ \text{CH}_2-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{11.2}\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} 2.0 \\ / \\ 1.0 \end{array}$	0.5	3.0	—	—
	3-2		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CO}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{7.9}\text{OH} \end{array}$	3.0	0.5	3.0	—	—
	4-1		$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{8.1}\text{OH}$	1.0	—	—	1.05	0.95
	4-2		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CO}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{7.9}\text{OH} \end{array}$	1.0	—	—	1.05	0.95

【0065】

【表2】

表 2

No.	約酸エステル化合物または ニトリル基含有化合物	式(4)で示される化合物	約酸エステル化合物/ニトリル基 含有化合物/式(4)で示 される化合物の重量比	重合物の数平 均分子量	イオン性 化合物	
実施例	1	製造例3-1	なし	100/0/0	1,200,000	LITFSI
	2	製造例3-2	なし	100/0/0	1,800,000	↑
	3	製造例4-1	なし	0/100/0	1,600,000	↑
	4	製造例4-2	なし	0/100/0	1,500,000	↑
	5	製造例1-1/製造例3-2	なし	(50/50)/0/0	1,800,000	↑
	6	製造例1-1/製造例4-2	なし	50/50/0	1,500,000	↑
	7	製造例2-1/製造例3-2	なし	50/50/0	1,800,000	↑
	8	製造例2-1/製造例4-2	なし	0/(50/50)/0	1,500,000	↑
	9	製造例3-2	MAA-(EO) _{12.5} -MAA ^{*1}	80/0/20 ^{*2}	2,200,000	↑
	10	製造例4-2	MAA-(EO) _{12.5} -MAA ^{*1}	0/80/20 ^{*2}	2,000,000	↑
	11	製造例3-2	HO-(EO) ₁₁₀₀₀ -H	50/0/50	1,800,000/ 480,000 ^{*3}	↑
	12	製造例4-2	HO-(EO) ₁₁₀₀₀ -H	0/50/50	1,500,000/ 480,000 ^{*3}	↑
	13	製造例1-1/製造例3-2	MAA-(EO) ₈₈ -CH ₃	(40/40)/0/20	1,600,000	↑
	14	製造例1-1/製造例3-2	MAA-(EO) _{12.5} -MAA ^{*1} / HO-(EO) ₁₁₀₀₀ -H	(30/30)/0/(20/20) ^{*4}	1,800,000/ 480,000 ^{*3}	↑
	15	製造例3-2	MAA-(EO) _{12.5} -MAA ^{*1} / HO-(EO) ₁₁₀₀₀ -H	60/0/(20/20) ^{*4}	2,200,000/ 480,000 ^{*3}	↑
比較例	1		MAA-(EO) _{7.5} -H		180,000	LITFSI
	2		HO-(EO) ₈₉ -H		4,000	↑
	3		ポリ(アクリロニトリル/メタクリル酸-93/7) ^{*5}		200,000	LICI04
	4		MAA-(EO) _{8.5} -CH ₃		210,000	↑
	5		MAA-(EO) _{8.0} -MAA		2,000,000	↑

【0066】*MAAはメタクリル酸もしくはメタクリル酸残基、EOはオキシエチレン基をそれぞれ示す。

*1：重合性基含有化合物を示す。

*2：ホウ酸エステル化合物/ニトリル基含有化合物/重合性基含有化合物の重量比を示す。

*3：式(1)由来の化合物/式(4)で示される化合物のそれぞれの数平均分子量を示す。

*4：ホウ酸エステル化合物/ニトリル基含有化合物/(重合性基含有化合物/式(4)で示される化合物)の重量比を示す。

*5: 分子量200,000、93/7重量部ランダム
状共重合物

【0067】

【表3】

表3

		7144 成形性	伝導度(S/m)		
			2 5℃	5 0℃	8 0℃
実施例	1	○	3.65×10^{-3}	3.34×10^{-2}	2.01×10^{-1}
	2	○	2.50×10^{-3}	2.12×10^{-2}	1.21×10^{-1}
	3	○	6.36×10^{-4}	5.58×10^{-2}	2.96×10^{-2}
	4	○	8.95×10^{-4}	9.42×10^{-3}	6.56×10^{-2}
	5	○	2.01×10^{-3}	2.06×10^{-2}	1.66×10^{-1}
	6	○	3.05×10^{-3}	2.88×10^{-2}	2.09×10^{-1}
	7	○	1.97×10^{-3}	1.88×10^{-2}	1.31×10^{-1}
	8	○	1.33×10^{-3}	1.41×10^{-2}	6.73×10^{-2}
	9	○	1.20×10^{-3}	1.30×10^{-2}	1.06×10^{-1}
	10	○	8.10×10^{-4}	8.24×10^{-2}	2.99×10^{-2}
	11	○	6.88×10^{-4}	7.82×10^{-2}	1.55×10^{-2}
	12	○	5.10×10^{-4}	6.20×10^{-2}	1.01×10^{-1}
	13	○	3.06×10^{-3}	3.12×10^{-2}	2.41×10^{-1}
	14	○	3.85×10^{-3}	3.29×10^{-2}	2.42×10^{-1}
	15	○	3.68×10^{-3}	3.13×10^{-2}	2.22×10^{-1}
比較例	1	○	2.31×10^{-7}	1.62×10^{-5}	5.75×10^{-4}
	2	×	2.20×10^{-3}	1.80×10^{-2}	8.50×10^{-2}
	3	○	1.22×10^{-4}	1.66×10^{-3}	1.96×10^{-2}
	4	○	1.33×10^{-4}	1.96×10^{-3}	1.99×10^{-2}
	5	○	9.74×10^{-8}	3.52×10^{-5}	1.33×10^{-4}

【0068】

【表4】

表4

	フィルム安定性	
	25℃	100℃
実施例1	○	○
実施例3	○	○
実施例6	○	○
実施例7	○	○
実施例9	○	○
実施例12	○	○
実施例15	○	○
比較例7	△	×

【0069】

【表5】

表5

	容量(Ah/kg)			
	1サイクル	15サイクル	30サイクル	50サイクル
実施例16	109	95	91	90
実施例17	111	96	91	91
比較例8	116	84	74	70

【0070】比較例においてはフィルム成形性とイオン伝導性の両方を満足するものは得られていないのに対し、本発明の高分子電解質では、フィルム成形性およびフィルム安定性が良好であり、かつ高いイオン伝導度が得られることが確かめられた。また本発明の高分子電解質を用いた二次電池では、従来の電解液に比較して優れたサイクル特性を有することが確認された。

【0071】

【発明の効果】本発明の高分子電解質である二次電池用電解質は、高いイオン伝導度が得られ、安全性に優れているため電池等の電気化学デバイス用の材料として有用であり、この電解質を用いた場合に、広い温度範囲に亘って高いイオン伝導度を有し、サイクル特性および安全性に優れた二次電池デバイスを得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C08K 3/24

C08L 71/08

識別記号

FI

C08K 3/24

C08L 71/08

テコード(参考)